

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)Applicant(s): **Masato NISHIKAWA et al.**

Docket No.

2003JP307

Serial No.

10/550,110

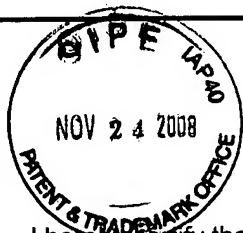
Filing Date

September 19, 2005

Examiner

EGWIM, Kelechi Chidi

Group Art Unit

1796Invention: **AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this **JP 2001-228616 A - 12 Pages***(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on **November 20, 2008***(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-228616

(P2001-228616A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51) Int.Cl. ⁷	酸別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
G 0 3 F 7/095		G 0 3 F 7/095	2 H 0 2 G
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1 2 H 0 9 6
7/26	5 1 1	7/26	5 1 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-38866(P2000-38866)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(72) 発明者 田中 幹宏

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100082175

弁理士 高田 守 (外3名)

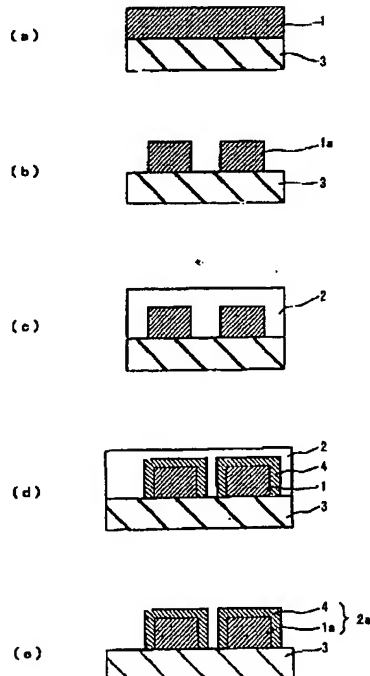
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料及びこれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長による微細化の限界があり、これを超える必要がある。

【解決手段】 酸を供給しうる下地レジストパターンの上を、酸の供給を受けて架橋する枠付け材料で覆う。この枠付け材料には、所定量の弱酸を添加するか、あるいは、熱分解で酸を生じる化合物を添加する。加熱により下地レジストパターン中から枠付け材料中に酸を移動させ、界面に生じた架橋層を下地レジストパターンの被覆層として形成し、レジストパターンを太らせる。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小をする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項2】 水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項3】 水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項4】 上記弱酸として、pH3以上の弱酸を適量用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の微細パターン形成材料。

【請求項5】 上記弱酸として、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系の酸を用いたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の微細パターン形成材料。る物の発明。

【請求項6】 水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項7】 水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項8】 水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項9】 上記熱分解で酸を生じる化合物として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いたことを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の微細パターン形成材料。

【請求項10】 上記対アニオンとして、アルキルスルホン酸系、芳香族スルホン酸系のアニオンを用いたことを特徴とする請求項9に記載の微細パターン形成材料。

【請求項11】 主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項12】 主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項13】 前記水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は2種以上を混合したものを用いる請求項11または12に記載の微細パターン形成材料。

【請求項14】 前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いる請求

項11または12に記載の微細パターン形成材料。

【請求項15】 第一のレジストにより半導体基板上に酸を供給し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に請求項1～14のいずれかに記載の微細パターン形成材料により第二の層を形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第二の層の前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成す処理工程と、前記第二の層の非架橋部分を剥離して第二のレジストパターンを形成する工程と、この第二のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターン用の材料と、それを用いた微細分離レジストパターンの形成方法、さらにはこの微細分離レジストパターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。さらに、従来のリソグラフィプロセスでは、レジストの耐エッチング性を制御することが困難であり、耐エッチング性の制御により、エッチング後のパターン側壁表面を粗面化するなど、表面形状を制御することは不可能であった。

【0003】以上のように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術において、半導体に用いられる微細パターン形成は、レジスト塗布、露光、現像によって作成されるレジストパターンをそのままエッチングしていた。この方法で作成されるパターンサイズは、主にレジスト性能、露光波長、露光照明条件にて決定されるものであり、そこからさらに枠づけを行い微細パターンを得るという手法はなかった。そのため、最初のレジストパターン作成の限界が、半導体基板上で得られる微細パターン作製の限界でもあった。

【0004】本願発明者らは、上述のような従来の課題を解決するため、先行する発明において、日本特許公開

公報、平10-73927号公報に開示したような技術を開発した。この技術では、先ず従来の方法で作成した最初のレジストパターンに別の調整されたレジストを塗布し、架橋、現像させて架橋膜を得る。この架橋膜が最初のレジストパターン界面につくために、パターン分離幅、ホール開口径の縮小が成される。これによって、最初のレジストパターン作成の限界を超えた微細パターン作成が可能となった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行発明で開示した技術において、プロセスを行うクリーンルーム空气中に存在する酸成分が高濃度になると、開口不良などのパターン欠陥が生じる可能性があることが確認された。本願発明は、このような課題に対して、先行発明の技術をさらに改良しようとするもので、その目的は、プロセスを行うクリーンルーム空气中に存在する酸成分に影響されることなく、開口不良などのパターン欠陥の発生を防止し、また、架橋膜の厚さ（枠付け量）の局所的増加による開口寸法異常などを生じることのない微細パターン形成用の材料と方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0007】請求項2にかかる微細パターン形成材料は、水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0008】請求項3にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに

接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0009】請求項4にかかる微細パターン形成材料は、請求項1～3のいずれかに記載のものにおいて、上記弱酸として、 $\text{pH}3$ 以上の弱酸を適量用いたことを特徴とするものである。

【0010】請求項5にかかる微細パターン形成材料は、請求項1～4のいずれかに記載のものにおいて、上記弱酸として、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系の酸を用いたことを特徴とするものである。

【0011】請求項6にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0012】請求項7にかかる微細パターン形成材料は、水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0013】請求項8にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0014】請求項9にかかる微細パターン形成材料は、請求項6～8のいずれかに記載のものにおいて、上記熱分解で酸を生じる化合物として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いたことを特徴とするものである。

【0015】請求項10にかかる微細パターン形成材料は、請求項9に記載のものにおいて、上記対アニオンとして、アルキルスルホン酸系、芳香族スルホン酸系のアニオンを用いたことを特徴とするものである。

【0016】請求項11にかかる微細パターン形成材料は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とするものである。

【0017】請求項12にかかる微細パターン形成材料は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とするものである。

【0018】請求項13にかかる微細パターン形成材料は、請求項11または12に記載のものにおいて、前記水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は2種以上を混合したものを用いるものである。

【0019】請求項14にかかる微細パターン形成材料は、請求項11または12に記載のものにおいて、前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いるものである。

【0020】請求項15にかかる半導体装置の製造方法は、第一のレジストにより半導体基材上に酸を供給し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に請求項1～15のいずれかに記載の微細パターン形成材料により第2の層を形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第2の層の前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第2の層の非架橋部分を剥離して第二のレジストパターンを形成する工程と、この第二のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とするものである。

【0021】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールマスクパターン100、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明

するためのプロセスフロー図である。

【0022】先ず、図1及び図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。まず、図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェハー)3に、酸を供給しうる第一のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7~1.0 μ m程度)。この第一のレジスト1の材料、およびその酸を供給する機構にはさまざまなものを使用することができる。その詳細については後述する。この第一のレジスト1は、半導体基板3上にスピコートなどにより塗布し、次に、プリベーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第一のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0023】次に、第一のレジストパターン(下地レジストパターン)を形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第一のレジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0024】第一のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度:50~130℃)、レジスト1の解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2(b)は、こうして形成された第一のレジストパターン1a(下地レジストパターン)を示す。

【0025】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある(例えば、ベーク温度は60~120℃、60秒程度)。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第一のレジスト、あるいは第二のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を供給しうる第一のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0026】次に、図2(c)に示すように、半導体基板3上に、酸の存在により架橋する架橋性の材料を主成分とし、図1のレジスト1を溶解しない溶剤に溶解された微細パターン形成材料により第二の層2を塗布する。この第二の層2の材料(微細パターン形成材料)については後に詳細に説明する。第二の層2の塗布方法は、第一のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、回転塗布、あるいは第二の層の材料溶液中に浸漬(ディッピング)することにより塗布することも可能である。次に、第二の層2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークする(例えば、85℃、60秒程度)。

【0027】次に、図2(d)に示すように、半導体基板1に形成された第一のレジストパターン1aと、この

上に形成された第二の層2とを加熱処理(ミキシングベーク、以下必要に応じMBと略記する。加熱温度は、例えば85℃~150℃)し、第一のレジストパターン1aから酸の拡散を促進させ、第二の層2中へ供給し、第二の層2と第一のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、例えば85℃~150℃/60~120secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第一のレジストパターン1aを被覆するように第二の層2の中に形成される。

【0028】次に、図2(e)に示すように、水、あるいはTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用いて、架橋していない第二の層2を現像剥離し、第二のレジストパターン2aを形成する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0029】次に、第一のレジスト1の材料とその酸の供給の仕方について説明する。第一の例としては、第一のレジスト中に、プロセス中で残存している微量の酸を用いることができる場合で、特に酸の添加、あるいは酸発生材料の添加をせず、残存する酸を加熱などの手段により移動させる場合がある。

【0030】第二の例としては、第一のレジストの材料として、内部に若干の酸性物質を含有させる場合がある。この場合、露光などによって酸を発生させる必要が無く、レジスト材料自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させる。この場合の酸としては、例えばカルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが可能であれば特に限定はされない。

【0031】第三の例としては、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつようにさせることもある。この場合、露光などによる酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できる。

【0032】第四の例としては、加熱処理に代わって、露光により酸を発させる場合がある。たとえば、化学増幅型レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起り、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。この場合、第二のレジスト2の塗布後に露光し、第一のレジストのパターン中に酸を発生させることができる。また、露光による方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、第一のレジストパターンを選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。また、この選択的露光は電子線を照射して行うこともできる。

【0033】第五の例としては、第一のレジストパター

ンを形成した後、その表面を酸性液体又は酸性ガスにより表面処理を施しておき、後の工程での熱処理により酸を拡散させて架橋するようにすることもできる。

【0034】なお、第一のレジスト1の材料は、酸を供給しうるものであれば、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、具体例としては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤の混合物から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能である。

【0035】次に、第二の層2に用いられる材料（微細パターン形成材料）について説明する。第二の層2の材料としては、主成分として、架橋性の水溶性樹脂の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物を用いることができる。また、水溶性架橋剤の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物が用いられる。さらに、これら水溶性樹脂と水溶性架橋剤との混合物が用いられる。そして、本発明では、これらの主成分としての材料に、適量の弱酸を加える。適量の弱酸を加える目的は、プロセス実施中に周囲の雰囲気、すなわちクリーンルームの空気中に含まれる酸により第二の層の材料が悪影響を受け、パターン欠陥、枠づけ異常（架橋膜の形成膜厚の異常）などが発生する可能性があるのを防止するためである。すなわち、環境耐性を向上させるためである。弱酸添加の作用は次のように考えられる。一般に酸性よりのpHを持つ膜には、空気中からの新たな酸は吸着しにくくなる。これは予め酸が存在するがために、空気中の漂う酸濃度よりも、膜側の方が濃度平衡に近づき、新たな酸が融けにくい状態となるためである。

【0036】第二の層2の材料に添加する酸は、pH3以上の弱酸とするのがよく、これを適量用いる。できる限りの弱酸が望ましい。その濃度は第二の層2の材料自体が常温では架橋しないような濃度とするのがよい。例えば、第二の層2の材料全体に対して500ppm程度の濃度にする。これにより、第二の層2の材料の保存安定性を確保することができる。第二の層2の材料に添加する酸の具体例としては、好適なとして、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系のいずれか、もしくは、両方を用いる。

【0037】上記のような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）は、水（例えば純水）または水（例えば純水）と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解するものである。そして、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され、第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成する。また、その非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去される。なお、第二の層2の材料の主成分として、上記した混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第一のレジスト材料、あ

るいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すればよく特に限定されるものではない。

【0038】第二の層2の材料に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図3に示すような、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、などが有効に適用可能であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる組成物、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能な組成物であれば、特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0039】これらの水溶性樹脂は、1種類、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよく、下地の第一のレジスト1との反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0040】次に、第二の層2の材料に用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図4に示すような尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0041】さらに第二の層2の材料として用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述したような水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述したような水溶性架橋剤の単独又は混合物を、相互に混合して用いることも有効である。例えば、具体的には、第二の層2の材料として、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることなどが挙げられる。この場合、水溶性が高いため、混合溶液の保存安定性が優れている。なお、第二の層2に適用される材料は、水溶性あるいは、第一のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0042】なお、第一のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第二の層2の材料として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85℃～1

50℃)を行うことが望ましい。この場合、例えば、具体的には、第二の層2の材料として、ポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素との混合物、ポリビニルアルコールとエチレン尿素との混合物、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を用いることが有効である。

【0043】なお、上記に説明した微細パターン形成材料を別の観点から次のように説明できる。すなわち、微細パターン形成材料として好適なものの例は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性樹脂と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成するものである。

【0044】また、微細パターン形成材料として好適なものの例は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成するものである。

【0045】そして、この場合、水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は2種以上を混合したものを用いる。また、架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いる。

【0046】なお、第二の層2の材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤に加えてもよい。また、第二の層2の材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニボールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えてもよい。

【0047】次に、第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に用いられる溶媒について説明する。第二の層2の材料に用いる溶媒は、水（例えば純水）または水（例えば純水）と水溶性有機溶媒との混合溶媒が適する。第二の層2の材料に用いる溶媒には、第一のレジストのパターン1aを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、第二の層2の材料の溶媒としては、水（好適な例として純水）、水とIPAなどのアルコール系溶媒の混合溶液、あるいは水とN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の混合溶液を用いればよい。

【0048】水に混合する溶媒としては、水溶性であれ

ば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第二の層2に用いる材料の溶解性に合わせて、第一のレジストパターン1aを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0049】次に、実施の形態1における具体的な実施例について説明する。

実施例1. 上述したような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に200ppmの酢酸を添加した。この酸添加材料を用いて、クリーンルーム空気中の硫酸濃度が50ppbのときに上述の架橋膜の形成プロセスを実施した。これまでの酸無添加材料を用いたものでは、開口不良が2000個発生したが、酸添加材料を用いたものは、開口不良が全く発生しなかった。このようにして、空気中の酸濃度に対して強いリラックス材料を得ることができた。すなわち、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができる。

【0050】実施例2. 第二の層2の材料に200ppmの酢酸を添加した材料Aを用意した。これの比較対象として、第二の層2の材料に1000ppmの硫酸を添加した材料Bを用意した。材料Aは、90日経過した後でも、その性能を維持することができたが、材料Bは液自体が白濁し樹脂の架橋が進んだことによる異常が発生し、実使用不可能な材料となった。このようにして、空気中の酸濃度に対して強いリラックス材料を得ることができた。また、適量の弱酸を添加することにより安定したレジスト材料を得ることが可能となった。すなわち、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができた。また、pH3以上の弱酸を用いることにより、酸をレジスト材料に添加しても、材料安定性が損なわれることを避けることができた。

【0051】実施の形態2. 以下に、この発明の実施の形態2について説明する。この実施の形態2は第二のレジストを形成する材料に関するものであり、架橋膜形成のフローは実施の形態1で説明したものと同様である。この実施の形態2では、第二の層2に用いる材料（微細パターン形成材料）の主成分は、実施の形態1で説明したものと同様である。そして、その主成分としての材料に、熱分解で酸を生じる化合物を添加する。すなわち、第二の層2の材料に添加する化合物を、熱分解で酸を発生させるものとし、常温での保存安定性を確保する。このような化合物を適量添加する目的は、プロセス実施中に周囲の雰囲気、すなわちクリーンルームの空気中に含まれる酸により第二の層2の材料が悪影響を受け、パターン欠陥、枠づけ異常（架橋膜の形成膜厚の異常）などが発生する可能性があるのを防止するためである。すなわち、環境耐性を向上させるためである。

【0052】このような熱で酸を発生させる化合物としては、好適な例として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いる。図5は、ジアゾニウム塩の例を示す。また、このような熱で酸を発生させる化合物の対アニオンとして、好適な例として、アルキルスルホン酸系のアニオン、芳香族スルホン酸系のアニオンのいずれか、もしくは、両方を含むものを用いる。

【0053】このような化合物を添加すれば、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができる。また、酸を添加していても材料安定性が損なわれることを避けることができる。また、架橋膜形成のプロセスフローでの加熱までは酸を生じないために、常温保存時の悪影響を気にせず、添加する酸の種類、濃度に対する選択幅が広がる。

【0054】次に、実施の形態2における具体的な実施例について説明する。

実施例1. 実施の形態1で説明したような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に、この実施の形態による、熱で酸を発生させる化合物を添加した材料Aを用意する。これの比較対象として、第二の層2の材料へ酸そのものを添加した材料Bを用意する。材料Aは、90日経過した後でも、その性能を維持することができたが、材料Bは液自体が白濁し樹脂の架橋が進んだことによる異常が発生し、実使用不可能な材料となった。このようにして、第二の層2の材料として、空気中の酸濃度に対して強い材料を得ることが可能になった。また、加熱により酸を発生する化合物を添加していても安定した材料を得ることが可能となった。

【0055】以上、半導体基板3上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0056】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の半導体基板あるいは各種薄膜などの半導体基材をエッチングし、半導体基材に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0057】なお、本発明は、特許請求の範囲に記載した発明のほかに、次のような発明も含むものである。請求項1または6に記載の水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、

ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの1種類、又はこれらの2種類以上の混合物、或いはこれらの塩を主成分とする微細パターン形成材料。

【0058】請求項2または7に記載の水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする微細パターン形成材料。また、前記メラミン誘導体として、メラミン、アルコキシメチレンメラミンのうちの1種類又はこれらの混合物を主成分とする微細パターン形成材料。また、前記尿素誘導体として、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸の1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とする微細パターン形成材料。

【0059】請求項3または8に記載の水溶性樹脂として、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかを用い、水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、又はメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかを用いる微細パターン形成材料。

【0060】請求項に記載された製造方法の発明または上記各項に記載された製造方法の発明により製造したことを特徴とする半導体装置。

【0061】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料と、それを用いた微細パターン形成方法が得られる。加えて、架橋膜形成のプロセスにおいて安定な微細分離レジストパターン形成用材料が得られる。あるいは、保存時の安定性のある微細分離レジストパターン形成用材料が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図。

【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図3】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性樹脂組成物の例を示す図。

【図4】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性架橋剤の例を示す図。

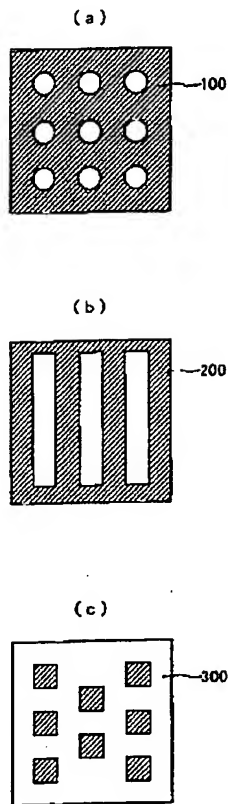
【図5】 この発明の実施の形態2のレジストパターン

形成方法で用いられる酸発生化合物の例を示す図。

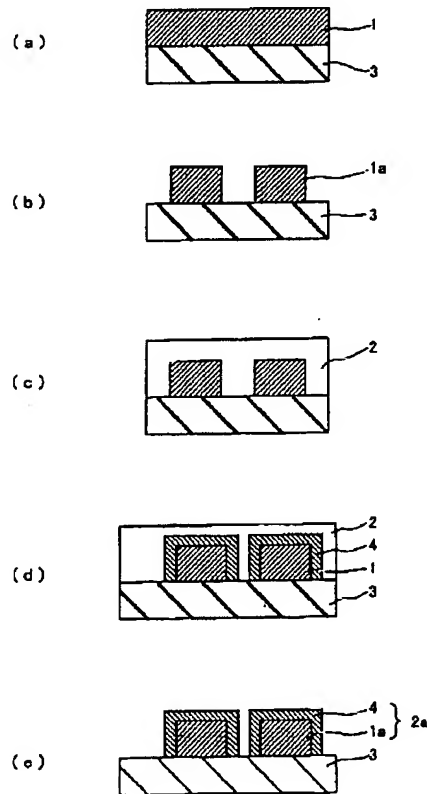
【符号の説明】

1 第一のレジスト、 1a 第一のレジストパターン、 2 第二の層、 2a 第二のレジストパターン、 3 半導体基板（半導体基材）、 4 架橋層。

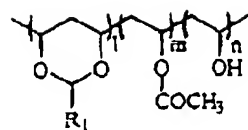
【図1】



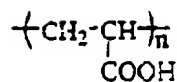
【図2】



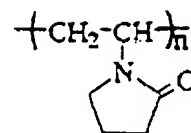
【図3】



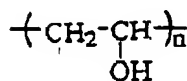
ポリビニルアセタール



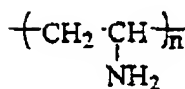
ポリアクリル酸



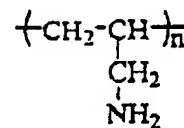
ポリビニルピロリドン



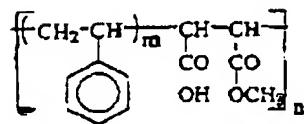
ポリビニルアルコール



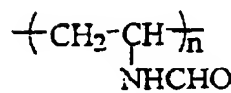
ポリビニルアミン



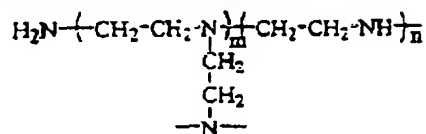
ポリアリルアミン



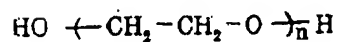
スチレンマレイン酸共重合物



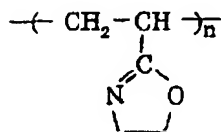
ポリN-ビニルホルムアミド



ポリエチレンイミン

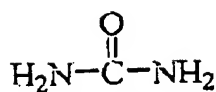


ポリエチレンオキシド

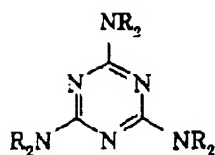


オキサゾリン含有水溶性樹脂

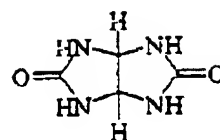
【図4】



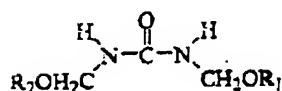
尿素



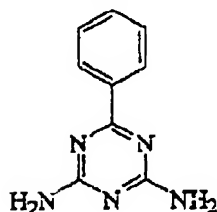
メラミン



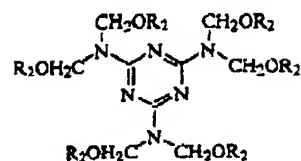
グリコールウリル



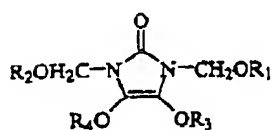
アルコキシメチレン尿素



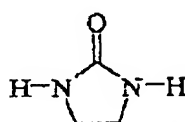
ベンゾグアニミン



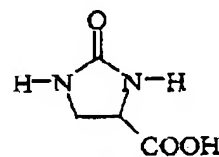
アルコキシメチルメラミン

 $\text{R}_3 = \text{H}, \text{OCH}_3$

N-アルコキシメチレン尿素

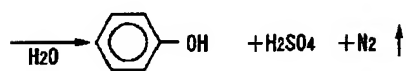
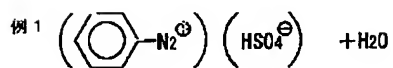


エチレン尿素

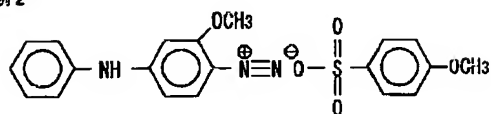


エチレン尿素カルボン酸

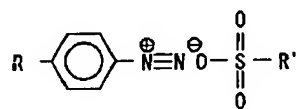
【図5】



例 2



(一般式)



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 健夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AD01 AD03 BE00

BE01 BE07 CB06 CB07 CB43

CC17 CC20 DA03 DA40 FA33

2H096 AA25 BA01 BA09 BA10 HA01

HA05 JA04